



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 167 156

A2

⑰

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 85108217.2

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 01 B 33/107

⑯ Anmeldetag: 03.07.85

⑯ Priorität: 06.07.84 DE 3424978  
19.10.84 DE 3438444

⑯ Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH  
Prinzregentenstrasse 22  
D-8000 München 22(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.01.86 Patentblatt 86/2

⑯ Erfinder: Kratel, Günter, Dr. Dipl.-Chem.  
Alpenblickstrasse 10  
D-8968 Durach-Bechen(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑯ Erfinder: Loskot, Stefan, Dr. Dipl.-Chem.  
Kronenstrasse 18  
D-8960 Kempten(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid durch Umsetzen von SiO<sub>2</sub>-haltigem Material mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff und Metallhalogeniden sowie insbesondere Chloriden der fünften Hauptoder Nebengruppe des Periodensystems bei Temperaturen von 500 bis 1200 °C, wobei SiO<sub>2</sub>-haltiges Material mit mind. 0,1 m<sup>2</sup>/g und Kohlenstoff mit mindestens 0,5 m<sup>2</sup>/g eingesetzt werden.

A  
ACI  
1/61  
C  
D

Wa 8420/8438-S  
=====

Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Siliciumtetrachlorid durch Umsetzen von  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff und Katalysator.

Siliciumtetrachlorid wird in großen Mengen als Ausgangsprodukt für die Herstellung von hochdisperser Kieselsäure eingesetzt. Weiterhin dient  $\text{SiCl}_4$ , gegebenenfalls über den Umweg der Darstellung von  $\text{SiHCl}_3$ , als Ausgangsstoff zur Herstellung von Reinstsilicium für Halbleiterzwecke.

Nun fällt Siliciumtetrachlorid bei der Herstellung von Organo-siliciumverbindungen und auch bei der Herstellung von Reinstsilicium aus  $\text{SiHCl}_3$ , als an sich unerwünschtes Nebenprodukt an. In der industriellen Praxis wurde deshalb einem Syntheseweg für Siliciumtetrachlorid sowie dessen Folgeprodukte (einschließlich hochdisperser Kieselsäure und Reinstsilicium), der über die an sich bekannte Direktherstellung von Siliciumtetrachlorid aus  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material durch Umsetzen mit Chlor führt, keine Beachtung geschenkt.

Der bisher großtechnisch durchgeführte Syntheseweg zur Gewinnung von Halbleitersilicium oder siliciumorganischen Verbindungen führt über die Reduktion  $\text{SiO}_2$ -haltigen Materials zu elementarem Silicium, bzw. Ferrosilicium. Großtechnisch hergestellte Produkte auf Siliciumbasis einschließlich  $\text{SiCl}_4$  und dessen Folgeprodukte sind deshalb stets mit diesem energie- und kostenträchtigen Syntheseschritt belastet.

Aufgabe der Erfindung war es, einen Syntheseweg für Siliciumtetrachlorid und damit auch einen Syntheseweg für Folgeprodukte des Siliciumtetrachlorids zu finden, der weniger energieaufwendig als der vorstehend beschriebene Syntheseweg über den

Reaktionsschritt zu elementarem Silicium ist.

Nun ist gemäß EP-OS 77 138 bereits bekannt, Siliciumtetrachlorid aus  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material durch Umsetzen mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff und Bortrichlorid zu gewinnen. Dieses Verfahren kann bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden und ermöglicht somit im Prinzip die Herstellung von Siliciumtetrachlorid mit relativ geringem Energieaufwand. Nachteiligerweise werden bei diesem Prozeß Borverunreinigungen in das so gewonnene Siliciumtetrachlorid eingeschleppt. Dieses Verfahren scheidet deshalb als Syntheseschritt zur Herstellung von Reinstsilicium für Halbleiterzwecke aus, da selbst ein Borgehalt im einstelligen ppm-Bereich im Halbleitersilicium nicht mehr tragbar ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Direktsynthese von Siliciumtetrachlorid aus  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff bei relativ niedrigen Temperaturen in guter Ausbeute verläuft, wenn oberflächenreiche Ausgangsstoffe eingesetzt werden und Metallhalogenide und/oder insbes. Chloride der fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems als Katalysatoren verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid durch Umsetzen von  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff und Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) als  $\text{SiO}_2$ -haltiges Material solches mit einer BET-Oberfläche von mehr als  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet wird.
- b) der Kohlenstoff eine BET-Oberfläche von mindestens  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist,
- c) als Katalysator Metallhalogenide und/oder insbesondere Chloride der fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden und

d) die Reaktionstemperatur 500 bis 1200 °C beträgt.

Das erfindungsgemäß einzusetzende  $\text{SiO}_2$ -haltige Material weist einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 40 bis 100 Gew.-%, insbesondere 70 bis 100 Gew.-% auf.

Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, mindestens  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzendes  $\text{SiO}_2$ -haltiges Material sind Kieselgur, Kieselkreide, Kieselsäure, Bentonit, Montmorillonit, Magnesiumsilikate, Tone, aluminiumarme Zeolithe,  $\text{SiO}_2$ -haltige Flugstäube u.a.

Erfindungsgemäß wird Kohlenstoff in feinverteilter Form eingesetzt. Die spezifische Oberfläche beträgt vorzugsweise mindestens  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  nach BET. Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzenden Kohlenstoff sind Ruße, Koksstaub, Aktivkohlen u.a.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren katalytisch wirksamen Chloride der fünften Haupt- und Nebengruppe sind insbesondere  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$  und ferner solche Substanzen, die unter den erfindungsgemäßen Bedingungen in die obengenannten Chloride umgesetzt werden. Vorzugsweise wird  $\text{POCl}_3$  eingesetzt.

Als Metallhalogenide kommen insbes. die Chloride und Fluoride der Übergangsmetalle in Betracht wie bspw. Eisenchlorid, Eisenfluorid, Kobaltchlorid, Kobaltfluorid, Nickelchlorid, Nickelfluorid, Chromchlorid, Manganchlorid, Manganfluorid, Kupferchlorid, Kupferfluorid, Silberchlorid, Silberfluorid u.a..

Das Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  : Kohlenstoff beträgt 4 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1,5 bis 1 : 2.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zur Menge eingesetzten  $\text{SiO}_2$  beträgt 1:3 bis 1:1000 Gewichtsteile, insbes.

1:3 bis 1:100

Die Reaktionstemperaturen betragen 500 bis 1200 °C, vorzugsweise 700 bis 900 °C.

Zur Durchführung des Verfahrens werden  $\text{SiO}_2$ -haltiges Material, Kohlenstoff und geg. Katalysator in den oben angegebenen Mengenverhältnissen innig vermischt. Ggf. werden die Einzelkomponenten oder deren Mischungen einem Mahlprozeß unterworfen. Vorzugsweise werden die Mischungen in stückiger Form zur Reaktion gebracht. Hierzu werden die Mischungen, die ggf. bis zu 20 Gew.-% Bindemittelanteil enthalten können, als extrudierbare Massen zubereitet und zu Formkörpern verarbeitet. Die Zubereitung erfolgt zweckmäßigerweise durch Aufschlämmen oder Anteigen der Mischungen mit Wasser.

Als Bindemittel kommen beispielsweise Wasserglas, Melasse, Bentonit, Tone, Harze, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Zellulose, Stärke u.a. in Betracht.

Beispiele für Formkörper, in denen die erfindungsgemäß umzusetzenden Mischungen zur Reaktion gebracht werden, sind Kugeln, Zylinder, Hohlstränge, Ringe und dergleichen.

Die Mischungen werden schließlich im Chlorstrom, der gegebenenfalls Inertanteile, wie z.B. Stickstoff, enthält, unter Bildung von Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Zumeist wird in Rohrreaktoren gearbeitet. Insbesondere für den kontinuierlichen Betrieb sind Fließbettanordnungen zweckmäßig.

Der Katalysator wird sofern die Chloride der 5.Haupt- oder Nebengruppe eingesetzt werden, zweckmäßigerweise in gasförmigem Zustand in den Reaktor eingetragen. Dies kann in jeder geeigneten Weise erfolgen, beispielsweise durch Beladen des Chlorstroms mit Katalysator oder auch durch separates Zudosieren des Katalysators am Reaktoreintritt. Für den Fall, daß die übrigen erfindungsgemäß als Katalysator eingesetzten Metallhalogene verwendet werden, wird der Katalysator am besten der bereits beschriebenen Masse aus  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material und Kohlenstoff beigemischt.

Das Zielprodukt  $\text{SiCl}_4$  verläßt den Reaktor in gasförmigem Zustand und wird nach konventionellen Methoden durch Kondensieren und Destillieren aufgearbeitet. Dabei wird mit ausgetragener Katalysator wiedergewonnen und in die Reaktionszone zurückgeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Siliciumtetrachlorid unter relativ moderaten Bedingungen und somit energie- und kostensparend herzustellen.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

100 g Kieselgur mit einer Oberfläche nach BET von  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  wurden mit 100 g Ruß mit einer Oberfläche von  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  nach BET unter Zusatz von 4 g Betonit mit einer wäßrigen Lösung, die 2 g Nickelchlorid enthielt zu einer dickflüssigen Masse angeteigt. Das Gemisch wurde zu Pellets von 0,5 cm Durchmesser verarbeitet, getrocknet und in einem Quarzrohr im Stickstoffstrom bei  $500^\circ\text{C}$  gebrannt. Danach wurde unter Temperaturerhöhung auf  $750^\circ\text{C}$  Chlor eingeleitet. Die Reaktion sprang bei  $730^\circ\text{C}$  unter Bildung von Siliciumtetrachlorid an.

Vergleichsbeispiel 1

Die Arbeitsweise gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, daß anstatt Kieselgur 100 g Seesand mit einer spezifischen Oberfläche von  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  eingesetzt wurde. Die Bildung von Siliciumtetrachlorid erfolgte erst bei einer Temperatur von  $1290^\circ\text{C}$ .

Beispiel 2

100 g Töpferton mit einer BET-Oberfläche von  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem natürlichen Gehalt an Eisen und Titan von 5 Gew.-% (als Oxide gemessen) wurden mit 50 g gemahlenen Koks' mit einer spezifischen Oberfläche von  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$  innig vermischt und mit einer wäßrigen Zubereitung von Melasse zu einer dickflüssigen Masse angeteigt. Das Gemisch wurde zu Pellets von 0,8 cm Durchmesser geformt, getrocknet und im Quarzrohr im Stickstoffstrom bei  $500^\circ\text{C}$  gebrannt. Unter Erhöhen der Temperatur auf  $720^\circ\text{C}$  wurde Chlor eingeleitet. Die Reaktion unter Bildung von Siliciumtetrachlorid sprang bei  $720^\circ\text{C}$  an.

Beispiel 3

Es wurde eine Mischung aus 5 Gewichtsteilen Kieselgur (BET-Oberfläche  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und 2 Gewichtsteilen Kokssstaub (BET-Oberfläche  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zu 10 mm langen zylinderförmigen Körpern vom Durchmesser 3 mm geformt und bei  $400^\circ\text{C}$  calciniert.

Das calcinierte Gut wurde in einer Menge von 2 kg/h einem Rohrreaktor aufgegeben und bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  einem Chlorstrom von 250 Nl/h ausgesetzt. Der Chlorstrom wurde vor Eintritt in den Reaktor durch eine Vorlage, die mit  $\text{POCl}_3$  gefüllt war, geleitet und dabei mit 5 Vol-%  $\text{POCl}_3$ , beladen.

Das den Reaktor verlassende Gemisch wurde zunächst auf  $90^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei ausgetragenes  $\text{POCl}_3$  auskondensierte und in die Vorlage zurückgeführt wurde. Es fielen nach Abkühlen des verbleibenden Gasstroms auf  $20^\circ\text{C}$  4 kg/h an  $\text{SiCl}_4$  an.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid durch Umsetzen von  $\text{SiO}_2$ -haltigem Material mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff und Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß

a) als  $\text{SiO}_2$ -haltiges Material solches mit einer BET-Oberfläche von mehr als  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet wird,

b) der Kohlenstoff eine BET-Oberfläche von mindestens  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist,

c) als Katalysator Metallhalogenide und/oder insbesondere Chloride der 5. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden.

d) die Reaktionstemperatur 500 bis 1200 °C beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  $\text{POCl}_3$  eingesetzt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**